

Orientierung und Deformation elastischer, zäher und geometrisch anisotroper Teilchen in einem linearen Strömungsgefälle

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

PETER BUCHNER

aus Basel

1957



Basel

Buchdruckerei Bauer-Brandenberger Sohn

1964

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag von
Herrn Prof. Dr. W. KUHN und PD Dr. P. BAERTSCHI

Basel, den 25. Juni 1957

Prof. W. BECKER
Dekan

Herrn Peter Buchner wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 25. Juni 1957 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 25. Juni 1957 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«Deformation und Orientierung von Gelteilchen und deren Auswirkung auf das viskosimetrische und strömungsoptische Verhalten bei Suspensionen von geometrisch und optisch beliebig anisotropen, elastisch deformierbaren und dabei beliebig zähen Partikeln»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Orientierung und Deformation elastischer, zäher und geometrisch anisotroper Teilchen in einem linearen Strömungsgefälle

Von

W. KUHN †, P. BUCHNER und P. LÄUGER*

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. November 1963)

Im Zusammenhang mit der Frage, wie weit man aus Messungen der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität Rückschlüsse auf die Gestalt von Makromolekülen ziehen kann, wird das Verhalten suspendierter Teilchen in einem linearen Strömungsgefälle beliebiger Stärke berechnet. Den Teilchen wird die Eigenschaft der elastischen Deformierbarkeit sowie der inneren Zähigkeit zugeschrieben; sie können ferner bereits im ungedehnten Zustand eine geometrische Anisotropie aufweisen. Unter der gemeinsamen Wirkung von Strömungskräften und BROWNScher Bewegung nimmt eine Gesamtheit solcher Teilchen eine stationäre Verteilung hinsichtlich Orientierung und Deformationszustand an. Anhand eines Modells wird eine Differentialgleichung für Verteilungsfunktion hergeleitet, deren Eigenschaften in nachfolgenden Arbeiten diskutiert werden sollen.

1. Einleitung

Wir betrachten eine Gesamtheit geometrisch isotroper oder anisotroper Teilchen, welche in ein Kontinuum der Viskosität η eingebettet sind. Ein solches System ist beispielweise gegeben durch eine verdünnte Lösung von Makromolekülen oder durch eine Suspension kolloidaler Teilchen. Wird in der Lösung ein lineares Strömungsgefälle aufrechterhalten, so nimmt der Schwerpunkt eines einzelnen Teilchens die Geschwindigkeit der ihn umgebenden Flüssigkeit an, das Teilchen erfährt also als ganzes eine gleichförmige Translation. Infolge der an verschiedenen Punkten der Teilchenoberfläche ungleich großen Relativgeschwindigkeit des Mediums überlagert sich dieser Translationsbewegung eine gerichtete Rota-

* Die folgende Arbeit ist noch unter Prof. KUHN'S Leitung und ideenreicher Mitarbeit entstanden. Sein allzu früher Tod unterbrach die eben erst begonnene Arbeit am Druckmanuskript. Für den Text der Druckfassung sind die Autoren P. B. und P. L. allein verantwortlich.

tion des Teilchens, welche im wesentlichen in der durch Strömungsrichtung und Strömungsgefälle bestimmten Ebene (der Strömungsebene) erfolgt. Die Rotationsbewegung ist im Falle kugelförmiger Teilchen gleichmäßig, im Falle nicht-kugelförmiger Teilchen, z. B. Stäbchen oder Ellipsoide, ungleichmäßig, so daß bei nicht-kugelförmigen Teilchen eine partielle Orientierung der Teilchenlängsachsen erfolgt. Dieser durch die hydrodynamischen Kräfte angestrebten Ausrichtung der Teilchenachsen wirkt die BROWNSCHE Bewegung der Teilchen entgegen, indem der gerichteten Rotation ständig unregelmäßige, durch thermische Stöße verursachte Drehbewegungen sich überlagern.

Ist das Teilchen nicht starr, sondern deformierbar, so werden die von der Strömung ausgeübten Kräfte zusätzlich Formänderungen des Teilchens zur Folge haben. Im wesentlichen handelt es sich dabei um einen *Zug* in Richtung des Vektors, welcher mit der Strömungsrichtung und der Richtung des Strömungsgefälles je einen Winkel von 45° bildet, und um einen *Druck* senkrecht dazu. Unter dem Einfluß solcher Kräfte kommt zur Translation und Rotation der Teilchen eine periodische elastische Deformation hinzu, welche außer von den genannten Kräften vom Elastizitätsmodul und der Zähigkeit der das Teilchen aufbauenden Substanz abhängt.

Die Zähigkeit hat zur Folge, daß das Teilchen einer raschen Formänderung einen Widerstand entgegensetzt und daß es daher auf die äußeren Kräfte (auch bei Vernachlässigung von Trägheitskräften) mit endlicher Geschwindigkeit reagiert; es werden also zwischen Kräften und Deformationszustand im allgemeinen Phasenverschiebungen auftreten. Zufolge dieser mechanischen Deformation werden auch ursprünglich kugelförmige, homogene und optisch isotrope Teilchen geometrisch und optisch anisotrop, während Teilchen, welche von vorneherein anisotrop waren, eine mit dem Orientierungswinkel wechselnde Veränderung ihrer geometrischen und optischen Anisotropie erfahren werden. Eine Suspension isotroper oder anisotroper Teilchen wird somit, sobald ein lineares Strömungsgefälle aufrechterhalten wird, eine makroskopische optische Anisotropie aufweisen. Sie wird als *Strömungsdoppelbrechung* bezeichnet und hängt, wie man erkennt, von der Größe, der Form, dem Elastizitätsmodul, der Zähigkeit, sowie von der Eigenanisotropie und der dehnungsoptischen Konstanten des Teilchens ab. Von der Größe und der Form und damit von den mechanischen Konstanten hängt auch die durch die Teilchen herbeigeführte Änderung der *Viskosität* der Suspension ab.

Es stellt sich daher die Aufgabe, bei gegebenem Strömungsgefälle Größe und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung sowie die relative Änderung der Viskosität möglichst allgemein mit den mechanischen und optischen Eigenschaften der in der Suspension vorhandenen Teilchen in Beziehung zu bringen, und es stellt sich die Frage, wie weit umgekehrt die geometrischen, mechanischen und optischen Parameter der Teilchen aus Beobachtungen der Viskosität und der Strömungsdoppelbrechung bestimmt werden können¹. Von speziellem Interesse im Hinblick auf das Verhalten von Makromolekülen in Lösung ist das Problem, ob sich durch Messung der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität entscheiden läßt, ob die in ruhender Suspension vorhandenen Teilchen Kugelgestalt besitzen oder von vorneherein eine geometrische Anisotropie aufweisen. Diese Frage ist nicht ohne weiteres zu beantworten; es zeigt sich nämlich, daß bei kugelförmigen Teilchen bereits durch die Wärmebewegung Deformationen auftreten müssen, welche im Mittel einer Deformationsenergie von der Größe $kT/2$ entsprechen und bei Teilchen mit sehr kleinem Elastizitätsmodul beträchtliche Werte annehmen können. Es ist einzusehen, daß die so deformierten und auch optisch anisotrop gewordenen Teilchen in der strömenden Lösung eine Orientierung erfahren werden, wobei die durch das Strömungsgefälle bewirkte zusätzliche Deformation kleiner, gleich oder größer als die thermische Deformation sein kann.

Um solche und andere Fragen beantworten zu können, ist es notwendig, das Verhalten eines Teilchens beliebiger Form, beliebiger Elastizität und beliebiger Zähigkeit in einer strömenden Lösung unter gemeinsamer Wirkung der Strömungskräfte und der Wärmebewegung zu untersuchen. Trotz verschiedener Ansätze²⁻⁸ scheint das Problem in dieser Allgemeinheit bisher noch nicht behandelt worden zu sein.

¹ P. BUCHNER, Dissertation, Basel 1957.

² W. KUHN und H. KUHN, *Helv. chim. Acta* **29** (1946) 71.

³ W. KUHN, H. KUHN und P. BUCHNER, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **25** (1951) 1—108.

⁴ R. CERF, *Fortschr. Hochpolymeren Forschung*, **1** (1959) 382—450. (Diese Arbeit enthält auch eine Übersicht über die vorhandene Literatur.)

⁵ W. HALLER, *Kolloid-Z.* **61** (1932) 26.

⁶ VAN BECK und J. J. HERMANS, *J. Polymer Sci.* **23** (1957) 211.

⁷ M. ČOPIČ, *J. chem. Physics* **26** (1957) 1382.

⁸ V. N. TSVETKOV, E. V. FRISMAN, O. B. PITTSIN und S. YA KOTLYAR, *Zhur. telesh. fiz. SSSR* **28** (1958) 1428.

Die Lösung dieser Aufgabe soll in der vorliegenden und in nachfolgenden Arbeiten durchgeführt werden, und zwar sowohl in erster als auch in höherer Näherung, jedoch unter Beschränkung auf den zweidimensionalen Fall, d.h. auf die Orientierung und Deformation in der Strömungsebene.

2. Die gekreuzte Hantel als Modell für ein geometrisch anisotropes, zähes und elastisch deformierbares Teilchen

Zur Berechnung des hydrodynamischen Verhaltens eines suspendierten Teilchens führen wir das in Abb. 1 wiedergegebene Hantel-Modell ein. Es besteht aus 4 Kugeln, jede vom Radius a ; die Mittelpunkte von zwei dieser Kugeln befinden sich, wenn keine deformierenden Kräfte auf das Modell wirken, im Abstand $2r_{10}$ voneinander, die beiden anderen auf einer senkrecht dazu stehenden Achse je im Abstand r_{20} vom Kreuzungspunkt der beiden Achsen. Die das Modell umgebende Flüssigkeit der Viskosität η ströme parallel zur y -Achse und besitze in Richtung der x -Achse ein lineares Geschwindigkeitsgefälle von der Größe $q = \frac{du}{dx}$ (u = Strömungsgeschwindigkeit); senkrecht zur (x,y) -Ebene sei die Strömungsgeschwindigkeit konstant. Sämtliche Bewegungen des Modells spielen sich somit in der durch

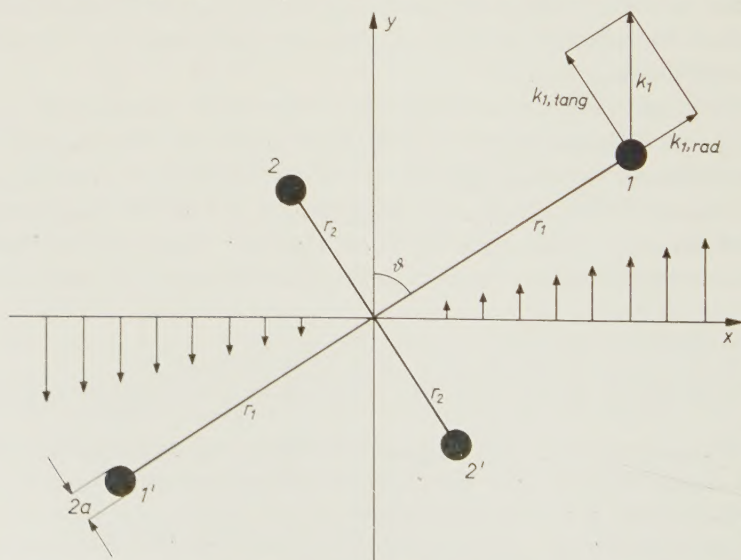


Abb. 1. Gekreuzte Hantel als Modell für ein elastisches, zähes und anisotropes Teilchen in einem linearen Strömungsgefälle

die x -Achse und die y -Achse bestimmten Strömungsebene ab. Wie gezeigt werden kann³, kompensieren sich die von der Strömung auf das Teilchen ausgeübten Kräfte in solcher Weise, daß der Schwerpunkt des Modells die an seinem Ort herrschende gleichförmige Translationsgeschwindigkeit der umgebenden Flüssigkeit annimmt. Es bedeutet somit eine wesentliche Vereinfachung, wenn wir die Bewegungen des Modells auf ein Koordinatensystem beziehen, welches die Translation des Schwerpunktes mitmacht. Vom mitbewegten System aus betrachtet strömt die Flüssigkeit in der rechten Halbebene in positiver, in der linken Halbebene in negativer Richtung (in der Abbildung durch Pfeile angedeutet). Besitzt die Flüssigkeit etwa am Ort der Kugel 1 die Geschwindigkeit u , so wird auf die Kugel 1 die STOKESSche Reibungskraft

$$K = 6 \pi \eta a u \quad (1)$$

ausgeübt, welche zerlegt werden kann in eine in Richtung von r_1 wirkende radiale Komponente K_{rad} und eine senkrecht dazu wirkende tangentielle Komponente K_{tang} . Entsprechendes gilt natürlich für alle übrigen Kugeln. Während die Tangentialkomponenten der Reibungskräfte eine Rotation der Hantel zur Folge haben, bewirken die Radialkomponenten eine von den elastischen Eigenschaften des Modells abhängige Deformation. Befinden sich in ruhender Flüssigkeit (und bei Abwesenheit thermischer Kräfte) die Kugeln in den Gleichgewichtsabständen r_{10} bzw. r_{20} vom Hantelmittelpunkt, so geht in strömender Lösung bei der in der Abbildung gezeichneten Lage die Achse r_{10} in den gedehnten Zustand r_1 , die Achse r_{20} in den gestauchten Zustand r_2 über. In den meisten Fällen erfolgen die in strömender Lösung erzeugten Deformationen so, daß das Volumen des Teilchens dabei konstant bleibt; im gekreuzten Hantelmodell kommt dies durch die Bedingung

$$r_1 \cdot r_2 = r_{10} \cdot r_{20} \equiv p^2 \quad (2)$$

zum Ausdruck. Da sich die Zug- und Druckkräfte mit dem Orientierungswinkel ϑ ändern, wird sich der Rotation der Hantel eine periodische Deformation überlagern. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Teilchen beim Übergang von einem zum anderen Deformationszustand wegen seiner Eigenzähigkeit einen zusätzlichen Reibungswiderstand zu überwinden hat. Wir schreiben deshalb dem Modell eine „innere Viskosität“ α zu, welche dadurch definiert ist, daß z.B. jede der auf

den Achsen r_1 sitzenden Kugeln zur Aufrechterhaltung einer Deformationsgeschwindigkeit $\dot{r}_1 \equiv \frac{dr_1}{dt}$ eine zur äußeren Reibungskraft $6\pi\eta a\dot{r}_1$ hinzukommende, von der Eigenviskosität des Teilchens herrührende innere Reibungskraft

$$K_{1,i} = -\alpha\dot{r}_1 \quad (3)$$

zu überwinden hat. Entsprechend wäre die Reibungskraft für jede der beiden anderen Kugeln gleich $-\alpha\dot{r}_2$.

Die elastischen Eigenschaften des Teilchens geben wir dadurch wieder, daß wir dem Hantelmodell eine von r_1 und r_2 abhängige potentielle Energie U der Deformation zuschreiben. Speziell machen wir im Anschluß an R. S. RIVLIN⁹ für U den Ansatz

$$U = 2\varepsilon \left[\left(\frac{r_1}{r_{10}} \right)^2 + \left(\frac{r_2}{r_{20}} \right)^2 - 2 \right], \quad (4)$$

wobei ε eine die Stärke der elastischen Bindung kennzeichnende Konstante ist. Indem wir die „Inkompressibilitätsbedingung“ (2) einführen und von nun an r statt r_1 und r_0 statt r_{10} schreiben, erhalten wir aus Gleichung (4):

$$U(r) = 2\varepsilon \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 - 2 \right]. \quad (5)$$

Für schwache Dehnung oder Kompression in Richtung r , d.h. für

$$\left| \frac{r - r_0}{r_0} \right| \ll 1,$$

geht Gleichung (5) über in

$$U(r) \approx 8\varepsilon \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^2. \quad (5a)$$

Bei kleinen Deformationen gehorcht das Modell also dem HOOKEschen Gesetz. Dagegen wird $U(r)$ unendlich sowohl für $r \rightarrow \infty$ als auch für $r \rightarrow 0$, entsprechend starker Dehnung in Richtung r_1 bzw. in Richtung r_2 .

3. Verteilungsfunktion der gekreuzten Hanteln in ruhender Flüssigkeit

Um die später anzuwendende Methode an einem einfach zu behandelnden Spezialfall zu erklären, beginnen wir mit der Berechnung der Verteilungsfunktion von N in ruhender Flüssigkeit suspendierten Hanteln; wir betrachten also das in Abb. 1 dargestellte Modell, aber

⁹ R. S. RIVLIN, Philos. Trans. Roy. Soc. A **240** (1948) 822.

bei Abwesenheit von Strömungskräften. Da der Wert von r_2 bei vorgegebenem $r_1 \equiv r$ festgelegt ist [Beziehung (2)], besitzt eine einzelne Hantel bei ortsfester Drehachse zwei Freiheitsgrade der Lage, nämlich die Achsenlänge r und den Orientierungswinkel ϑ zwischen r und der positiven y -Achse (siehe Abb. 1). Während die elastischen Rückstellkräfte bestrebt sind, die Achsenlänge auf den Wert r_0 einzustellen, bewirken die thermischen Stöße ständig positive oder negative Abweichungen von r_0 ; ebenso unterliegt der Winkel ϑ ständigen Schwankungen. Die Gesamtenergie einer Hantel ist gleich der Summe der potentiellen Energie $U(r)$ [Beziehung (5)] und der kinetischen Energie E_{kin} ; letztere ist (bezogen auf das mit dem Hantelschwerpunkt mitbewegte Koordinatensystem) gegeben durch die Beziehung

$$E_{kin} = 2 \cdot \frac{m}{2} (r_1^2 \dot{\vartheta}^2 + r_2^2 \dot{\vartheta}^2) + 2 \cdot \frac{m}{2} (\dot{r}_1^2 + \dot{r}_2^2), \quad (6)$$

m ist die Masse einer einzelnen Kugel, $\dot{\vartheta}$ die Winkelgeschwindigkeit $\frac{d\vartheta}{dt}$.

Unter Berücksichtigung von Gl. (2) erhält man daraus

$$E_{kin} = m \frac{r^4 + p^4}{r^4} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2). \quad (6a)$$

Die zu den Ortskoordinaten r und ϑ kanonisch konjugierten Impulskoordinaten p_r und p_ϑ ergeben sich somit zu

$$p_r = \frac{\partial E_{kin}}{\partial \dot{r}} = 2 m \frac{r^4 + p^4}{r^4} \dot{r}, \quad (7)$$

$$p_\vartheta = \frac{\partial E_{kin}}{\partial \dot{\vartheta}} = 2 m \frac{r^4 + p^4}{r^2} \dot{\vartheta}. \quad (8)$$

Wir fragen nun nach der Anzahl dN der Hanteln, deren Ortskoordinaten zwischen r und $r + dr$, sowie zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen. Auf Grund der BOLTZMANN-Statistik ist diese Anzahl gleich

$$dN_{r, r+dr, \vartheta, \vartheta+d\vartheta} = C^* dr d\vartheta \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(r) + E_{kin}}{kT}} dp_r dp_\vartheta, \quad (9)$$

wobei E_{kin} hier als Funktion von p_r und p_ϑ einzusetzen ist. Die Konstante C^* ist bestimmt durch die Bedingung, daß die Gesamtzahl der Hanteln gleich N ist. In dem durch die Koordinaten r und ϑ gegebenen Konfigurationsraum (vgl. Abb. 2) sind die Zustandspunkte mit der Dichte

$$\rho(r, \vartheta) \equiv \frac{dN_{r, r+dr, \vartheta, \vartheta+d\vartheta}}{r dr d\vartheta} \quad (10)$$

verteilt ($r dr d\vartheta$ ist das Flächenelement der r, ϑ -Ebene).

Nach Ausführung der Integration in (9) erhält man

$$\rho(r, \vartheta) = C \frac{r^4 + p^4}{r^4} e^{-\frac{U(r)}{kT}} \quad (11)$$

mit einer neuen, von r und ϑ unabhängigen Normierungskonstanten C . In ruhender Lösung hängt demnach, wie es von vorneherein zu erwarten ist, die Dichte der Zustandspunkte von ϑ nicht ab.

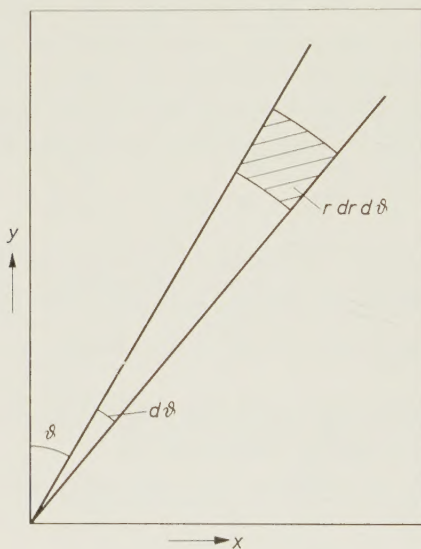


Abb. 2

4. Einführung eines transformierten Koordinatensystems ($\tau[r], \vartheta$)

Die soeben zur Berechnung der Phasendichte in ruhender Flüssigkeit benutzte Methode würde im Falle des strömenden Systems versagen. Es zeigt sich nämlich, daß die im Strömungsgefälle auf die Hantel übertragenen Kräfte nicht-konservativer Natur sind, so daß es unmöglich ist, einem bestimmten geometrischen Zustand r, ϑ der im Strömungsfeld befindlichen Hantel eine potentielle Energie $U(r, \vartheta)$ zuzuordnen. Dagegen wird ein zweites Verfahren, welches man als Methode der detaillierten Beschreibung des stationären Zustandes bezeichnen kann, auch in diesem allgemeinen Fall zum Ziele führen.

Um dies zu zeigen, wenden wir uns zunächst wieder der Gesamtheit von N Hanteln in ruhender Flüssigkeit zu und stellen fest, daß die durch die Dichtefunktion $\rho(r, \vartheta)$ [Gl. (11)] gegebene stationäre Ver-

teilung der Zustandspunkte auf der r -Achse durch Überlagerung zweier verschiedener Vorgänge zustande kommt. Einerseits bewirkt die elastische Rückstellkraft $\left(-\frac{dU}{dr}\right)$ einen ständigen, auf die Gleichgewichtslage r_0 hin gerichteten Strom $\rho\dot{r}$ von Zustandspunkten, wobei die Konvektionsgeschwindigkeit $\dot{r}$, wenn μ_r die Beweglichkeit des Zustandspunktes in radialer Richtung bedeutet, gegeben ist durch

$$\dot{r} = -\mu_r \frac{dU}{dr} . \quad (12)$$

Andererseits ist die Temperaturbewegung der Hanteln bestrebt, die Unterschiede der Verteilungsdichte auszugleichen, so daß ein zu $\left(-\frac{d\varrho}{dr}\right)$ proportionaler Diffusionsstrom von Phasenpunkten zustande kommt. Da die Verteilung stationär ist, muß die Summe beider Ströme verschwinden, d.h. es muß die Beziehung

$$-\mu_r \frac{dU}{dr} - D_r \frac{d\varrho}{dr} = 0 \quad (13)$$

gelten, wobei D_r der Diffusionskoeffizient der Phasenpunkte in der r -Richtung ist. Eine derartige Beziehung gilt allgemein für die in einem Potentialfeld $U(x)$ sich einstellende thermische Verteilung $\varrho(x)$ von Teilchen oder Zustandspunkten. Bezeichnet etwa $U(x)$ die potentielle Energie eines Moleküls in der Höhe x im Schwerfeld, so bedeutet $\varrho(x)$ die Barometerverteilung

$$\varrho(x) = \text{const } e^{-\frac{U(x)}{kT}} . \quad (14)$$

Aus (13) und (14) folgt bekanntlich, daß für ein freies Molekül die Beziehung

$$D = \mu kT \quad (15)$$

gilt. Diese einfache Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit eines Phasenpunktes (oder Teilchens) ist aber, wie man erkennt, nur bei Zugrundelegen eines Koordinatensystems richtig, in dem die Verteilung, welche die Phasenpunkte unter der Wirkung eines Potentials $U(x)$ annehmen, gerade die Gestalt der Gl. (14) besitzt.

Für die Verteilung $\varrho(r, \vartheta)$ der Zustandspunkte der gekreuzten Hantel ist dies aber, wie Gl. (11) lehrt, nicht der Fall. Die Berechnung des

radialen Diffusionskoeffizienten der gekreuzten Hantel mit Hilfe von Gl. (15) ist aber dann möglich, wenn es gelingt, die Koordinate r so zu transformieren, daß im neuen Koordinatensystem $(\tau(r), \vartheta)$ die Dichtefunktion $\varrho(\tau, \vartheta)$ hinsichtlich der τ -Koordinate die Form der Gl. (14) annimmt. Zu diesem Zwecke bilden wir die (r, ϑ) -Ebene auf die (τ, ϑ) -Ebene ab mit Hilfe der Transformation

$$\tau d\tau = \frac{r^4 + p^4}{r^4} r dr. \quad (16)$$

Die explizite Gestalt der Funktion $\tau(r)$ spielt für das folgende keine Rolle. Tatsächlich erhält man durch Ausführung der Transformation (16) in Gl. (11):

$$\varrho(\tau, \vartheta) = \frac{dN_{\tau, \tau + d\tau}}{\tau d\tau d\vartheta} = C e^{-\frac{U(\tau)}{kT}}, \quad (17)$$

wobei $U(\tau)$ dadurch entsteht, daß r in $U(r)$ durch die in (16) definierte Transformation in τ überführt wird. In der (τ, ϑ) -Ebene nimmt also die Zustandsdichte der Phasenpunkte der gekreuzten Hantel eine der Barometerverteilung analoge Gestalt an, so daß wir berechtigt sind, den radialen Diffusionskoeffizienten nach Gl. (15) aus der Radialbeweglichkeit zu berechnen.

5. Berechnung des Radialdiffusionskoeffizienten D_{rad} , sowie des Tangentialdiffusionskoeffizienten D_{tang} der gekreuzten Hantel

Eine in ruhender Flüssigkeit suspendierte Hantel sei in einen deformierten Zustand gebracht worden, so daß auf den der Hantel in der (τ, ϑ) -Ebene zugeordneten Phasenpunkt eine Rückstellkraft $\left(-\frac{dU}{d\tau}\right)$ wirkt. Läßt man die Hantel frei, so kehrt der Phasenpunkt, wenn wir von der Brownschen Bewegung absehen, mit der von τ abhängigen Geschwindigkeit $\dot{\tau}$ in die Ruhelage zurück. Den Proportionalitätskoeffizienten zwischen der Kraft und der Geschwindigkeit $\dot{\tau}$ bezeichnen wir als Radialbeweglichkeit μ_{rad} in der (τ, ϑ) -Ebene:

$$\dot{\tau} = -\mu_{rad} \frac{dU}{d\tau}. \quad (18)$$

Die Rückkehrbewegung in die Ruhelage unterliegt der Bedingung, daß die Abnahme der potentiellen Energie pro Zeiteinheit gleich sein muß der für die Überwindung der äußeren und inneren Reibungs-

widerstände im gleichen Zeitraum aufgewendeten mechanischen Energie, also

$$-\dot{\tau} \frac{dU}{d\tau} = -\dot{r} \frac{dU}{dr} = 2 \cdot 6 \pi \eta a \dot{r}_1^2 + 2 \cdot 6 \pi \eta a \dot{r}_2^2 + 2 \alpha \dot{r}_1^2 + 2 \alpha \dot{r}_2^2.$$

Unter Berücksichtigung der Gln. (2) und (17) erhält man daraus

$$\dot{\tau} = -\frac{1}{2} \frac{1}{6 \pi \eta a + \alpha} \frac{r}{\tau} \frac{d\tau}{dr} \frac{dU}{d\tau}. \quad (19)$$

Durch Vergleich mit (18) folgt μ_{rad} und daraus unter Berücksichtigung von $D_{rad} = \mu_{rad} kT$:

$$D_{rad} = \frac{1}{2} \frac{kT}{6 \pi \eta a + \alpha} \frac{r}{\tau} \frac{d\tau}{dr}. \quad (20)$$

Die Tangentialbeweglichkeit μ_{tang} des der Hantel zugeordneten Phasenpunktes in der (τ, ϑ) -Ebene definieren wir folgendermaßen: An einer der beiden Hantelachsen greife im Abstand τ vom Hantelmittelpunkte die Kraft K in tangentieller Richtung an. Die Hantel wird dadurch, da sie sich in einem zähen Medium bewegt, in gleichförmige Rotation versetzt. Ein Punkt im Abstand τ vom Hantelmittelpunkt erhält auf diese Weise eine zu K proportionale Tangentialgeschwindigkeit $\tau \dot{\vartheta}$, so daß wir setzen können

$$\tau \dot{\vartheta} = \mu_{tang} \cdot K. \quad (21)$$

Andrerseits ist bei gegebener Kraft K die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\vartheta}$ bestimmt durch die Bedingung, daß das von außen angreifende Drehmoment $K \cdot \tau$ entgegengesetzt gleich ist der Summe der auf Grund von Reibungswiderständen auftretenden Drehmomente:

$$K \cdot \tau = 2 \cdot 6 \pi \eta a \dot{\vartheta} r_1^2 + 2 \cdot 6 \pi \eta a \dot{\vartheta} r_2^2.$$

Mit Hilfe der Gln. (2) und (16) erhält man daraus

$$\tau \dot{\vartheta} = \frac{1}{12 \pi \eta a} \frac{\tau}{r} \frac{dr}{d\tau} K. \quad (22)$$

Vergleich mit (21) und Anwendung von $D_{tang} = \mu_{tang} kT$ ergibt dann für den Tangentialdiffusionskoeffizienten D_{tang} in der (τ, ϑ) -Ebene

$$D_{tang} = \frac{kT}{12 \pi \eta a} \frac{\tau}{r} \frac{dr}{d\tau}. \quad (23)$$

Die Gültigkeit der dabei verwendeten Beziehung (15) zwischen μ_{tang} und D_{tang} folgt, wie hier lediglich angedeutet sei, durch eine Überlegung

analog zu derjenigen, mit welcher $D = \mu kT$ für den „normalen“ Diffusionskoeffizient und die „normale“ Beweglichkeit eines Teilchens bewiesen wird; man betrachtet dazu etwa die Winkelverteilung, welche die in einem bestimmten Winkelbereich frei beweglichen Hanteln unter der Bedingung $\tau = \text{const}$ bei Vorgabe eines tangentiellen Potentials $U(\vartheta)$ annehmen. Dabei erhält man eine Verteilungsfunktion von der Form der Barometerverteilung (14), so daß Anwendung von Gl. (13) [mit ϑ statt r] $D_{tang} = \mu_{tang} kT$ ergibt.

6. Berechnung der Radialgeschwindigkeit $\dot{r}$ und der Tangentialgeschwindigkeit $\tau \dot{\vartheta}$ der gekreuzten Hantel im linearen Strömungsgefälle

Die Hantel befinde sich bei festgehaltenem Orientierungswinkel ϑ in einem linearen Strömungsgefälle von der Größe q . In der Umgebung der Kugel 1 herrscht dann die Strömungsgeschwindigkeit $u = qr_1 \sin \vartheta$ (vgl. Abb. 1), so daß auf Kugel 1 auf Grund der Flüssigkeitsströmung die Kraft

$$K_1 = 6 \pi \eta a q r_1 \sin \vartheta \quad (24)$$

ausgeübt wird. Wir zerlegen K_1 in eine radiale Komponente $K_{1,rad} = K_1 \cos \vartheta$, welche rein deformierend auf die Hantel wirkt, und in eine tangentielle Komponente $K_{1,tang} = K_1 \sin \vartheta$, welche auf die Hantel ein Drehmoment ausübt. In radialer Richtung wirkt also auf jede der beiden auf den Achsen r_1 sitzenden Kugeln die Kraft

$$K_{1,rad} = 6 \pi \eta a q r_1 \sin \vartheta \cos \vartheta. \quad (25a)$$

Entsprechend findet man für die auf den Achsen r_2 sitzenden Kugeln je

$$K_{2,rad} = 6 \pi \eta a q r_2 \sin \vartheta \cos \vartheta. \quad (25b)$$

Unter der vereinten Wirkung von Strömungskräften und elastischer Rückstellkraft wird sich nun in jeder Lage r, ϑ der Hantel eine von der Viskosität der umgebenden Flüssigkeit sowie der Eigenviskosität des Teilchens abhängige Deformationsgeschwindigkeit $\dot{r}_1 \equiv \dot{r}$ einstellen. Dabei ist zu verlangen, daß jederzeit die von der strömenden Flüssigkeit an der Hantel geleistete Arbeit gleich ist der Zunahme der potentiellen Energie plus der zur Überwindung der Reibungswiderstände aufgewendeten mechanischen Arbeit:

$$2(\dot{r}_1 K_{1,rad} + \dot{r}_2 K_{2,rad}) = \dot{r}_1 \frac{dU}{dr} + 12 \pi \eta a (\dot{r}_1^2 + \dot{r}_2^2) + 2\alpha (\dot{r}_1^2 + \dot{r}_2^2).$$

Für die Radialgeschwindigkeit $\dot{\tau}$ des die Hantel repräsentierenden Phasenpunktes in der (τ, ϑ) -Ebene erhält man daraus unter Berücksichtigung der Gl. (2) und (16) (mit $2 \sin \vartheta \cos \vartheta = \sin 2 \vartheta$):

$$\dot{\tau} = \frac{1}{2} \frac{1}{6 \pi \eta a + \alpha} r \frac{d\tau}{dr} \left(6 \pi \eta a q \sin 2 \vartheta - \frac{1}{\tau} \frac{dU}{d\tau} \right). \quad (26)$$

$\dot{\tau}$ ist somit eine periodische Funktion des Orientierungswinkels ϑ .

Wir wenden uns nun den Tangentialkomponenten der Strömungskräfte zu, welche eine Rotation der Hantel verursachen. Um die dieser Rotation entsprechende Tangentialgeschwindigkeit $\tau \dot{\vartheta}$ des Zustandpunktes in der (τ, ϑ) -Ebene zu bestimmen, schreiben wir Gl. (21) in der Form

$$\tau \dot{\vartheta} = \mu_{tang} \frac{M}{\tau}, \quad (21a)$$

wobei M das auf die Hantel ausgeübte Drehmoment bedeutet. Sind $K_{1,tang}$ und $K_{2,tang}$ die an den Achsen 1 und 2 im Abstand r_1 bzw. r_2 angreifenden Tangentialkomponenten der Strömungskraft, so gilt (vgl. Abb. 1):

$$M = 2 (r_1 K_{1,tang} + r_2 K_{2,tang}). \quad (27)$$

Für $K_{1,tang} = -K_1 \sin \vartheta$ findet man mit Hilfe der Gl. (24)

$$K_{1,tang} = -6 \pi \eta a q r_1 \sin^2 \vartheta. \quad (28a)$$

[Das negative Vorzeichen ergibt sich hier daraus, daß bei positivem Strömungsgefälle $\left(q = \frac{du}{dx} > 0\right)$ $K_{1,tang}$ den Winkel ϑ zu verkleinern sucht.]

Entsprechend findet man für jede der auf den Achsen r_2 sitzenden Kugeln

$$K_{2,tang} = -6 \pi \eta a q r_2 \cos^2 \vartheta. \quad (28b)$$

Setzen wir nun in Gl. (21a) $\mu_{tang} = D_{tang}/kT$ aus (23) ein, sowie M aus den Beziehungen (27), (28a) und (28b), so erhalten wir für die Tangentialgeschwindigkeit des Zustandpunktes

$$\tau \dot{\vartheta} = -\frac{1}{2} q \tau \left(1 - \frac{r^4 - p^4}{r^4 + p^4} \cos 2 \vartheta \right). \quad (29)$$

$\tau \dot{\vartheta}$ ist also von der Viskosität des Mediums unabhängig und im übrigen ebenfalls eine periodische Funktion von ϑ .

7. Herleitung einer Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion $\varrho(\tau, \vartheta)$

Indem wir das Ergebnis der Gln. (26) und (29) zusammenfassen, stellen wir fest, daß in jedem Punkt der (τ, ϑ) -Ebene eine durch den Wert von τ und ϑ eindeutig bestimmte Radialgeschwindigkeit $\dot{\tau}$ und eine ebenfalls durch τ und ϑ bestimmte Tangentialgeschwindigkeit $\tau \dot{\vartheta}$ vorgeschrieben ist. Ein an der Stelle τ, ϑ befindlicher Phasenpunkt besitzt somit unter der alleinigen Wirkung der Strömungskräfte und der elastischen Rückstellkräfte, d. h. bei Abwesenheit der BROWNSchen Bewegung, gerade die durch die Komponenten $\dot{\tau}$ und $\tau \dot{\vartheta}$ gegebene Konvektionsgeschwindigkeit. Demzufolge existiert, wenn $\rho(\tau, \vartheta)$ die im Punkte (τ, ϑ) vorhandene Dichte ist, an dieser Stelle ein Konvektionsstrom $\vec{J}_{konv}$ von Zustandspunkten, welcher die Radialkomponente $\rho\tau$ und die Tangentialkomponente $\rho\tau\dot{\vartheta}$ besitzt:

$$\vec{J}_{konv} = (\rho\dot{\tau}, \rho\tau\dot{\vartheta}). \quad (30)$$

Eine stationäre Verteilung kommt dadurch zustande, daß sich dem Konvektionsstrom ein Diffusionsstrom überlagert, welcher darin seinen Ursprung hat, daß die BROWNSche Bewegung der Zustandspunkte die Unterschiede in der Verteilungsdichte ϱ auszugleichen versucht. In radialer Richtung ist die Dichteänderung durch $\frac{\partial \varrho}{\partial \tau}$ gegeben, in tangentialer durch $-\frac{\partial \varrho}{\partial(\tau\vartheta)}_{\tau=\text{konst.}} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \varrho}{\partial \vartheta}$; der Diffusionsstrom $\vec{J}_{Diff}$ besitzt somit die Komponenten

$$\vec{J}_{Diff} = \left(-D_{rad} \frac{\partial \varrho}{\partial \tau}, -D_{tang} \frac{1}{\tau} \frac{\partial \varrho}{\partial \vartheta} \right). \quad (31)$$

Die stationäre Verteilung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Divergenz des Gesamtstromes $\vec{J} = \vec{J}_{konv} + \vec{J}_{Diff}$ an jedem Punkt der (τ, ϑ) -Ebene verschwindet; es gilt also, wenn J_{rad} und J_{tang} die Komponenten des Vektors $\vec{J}$ im Polarkoordinatensystem (τ, ϑ) sind:

$$\text{div } \vec{J} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial \tau} (\tau \cdot J_{rad}) + \frac{1}{\tau} \frac{\partial J_{tang}}{\partial \vartheta} = 0. \quad (32)$$

$$(\vec{J} = \vec{J}_{konv} + \vec{J}_{Diff})$$

J_{rad} und J_{tang} erhalten wir, indem wir die Beziehungen (30) und (31) komponentenweise summieren. Einsetzen in Gl. (32) liefert dann:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\tau \dot{\varrho} - D_{rad} \tau \frac{\partial \varrho}{\partial \tau} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\tau \dot{\vartheta} \varrho - D_{tang} \frac{1}{\tau} \frac{\partial \varrho}{\partial \vartheta} \right) = 0. \quad (33)$$

Zum Schluß setzen wir die Größen $\dot{\tau}, \dot{\vartheta}, D_{rad}$ und D_{tang} explizit ein und transformieren mit Hilfe von Gl. (16) auf die Variable r zurück; das Ergebnis lautet dann:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(6 \pi \eta a q \frac{r^4 + p^4}{r^2} \sin 2 \vartheta - r \frac{dU}{dr} \right) \varrho - kT r \frac{\partial \varrho}{\partial r} \right] \\ & - \frac{6 \pi \eta a + \alpha}{6 \pi \eta a} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[6 \pi \eta a q \frac{r^4 + p^4}{r^3} \left(1 - \frac{r^4 - p^4}{r^4 + p^4} \cos 2 \vartheta \right) \varrho + kT \frac{1}{r} \frac{\partial \varrho}{\partial \vartheta} \right] = 0. \end{aligned} \quad (34)$$

Damit ist eine Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion $\rho(r, \vartheta)$ der gekreuzten Hanteln im linearen Strömungsgefälle gegeben. In den nachfolgenden Arbeiten werden wir Lösungen dieser Gleichung sowie deren Anwendung auf Probleme der Strömungsdoppelbrechung und Viskosität diskutieren.

Curriculum Vitae

Am 4. Februar 1924 wurde ich, Peter, Jürg, Nikolaus Buchner als Sohn des Paul Buchner und seiner Gattin Julia, geb. Kaufmann, in meiner Vaterstadt Basel geboren. Mein Vater bekleidete bis vor seiner kürzlich erfolgten Pensionierung das Amt des Rektors des Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Gymnasiums Basel und ist noch heute als a. o. Professor für Mathematik an der Universität Basel tätig.

Nach Absolvierung der hiesigen 4 Primarschulklassen besuchte ich das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium Basel, wo ich im Frühjahr 1942 die Reifeprüfung zwecks Erlangung des eidgenössischen Maturitätsausweises Typus C ablegte. Im Sommer-Semester 1942 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, begann daselbst mein Studium in Chemie, Mathematik und Physik als Nebenfächer und wandte mich nach 3 Semestern auch einem solchen meines Hauptfaches, der physikalischen Chemie zu.

Mein Nebenfachexamen in Physik legte ich im Jahre 1947, dasjenige in Mathematik im Jahre 1949 ab, daneben je ein Vorexamen in anorganischer und organischer Chemie.

Von 1951 bis Frühjahr 1957 betätigte ich mich als Unterrichts-Assistent an der Physikalisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel. Dabei führte ich gleichzeitig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kuhn die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation aus.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den Herren Prof. und Drs.: P. Baertschi, H. Erlenmeyer, M. Fierz, F. Grün, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, E. Miescher, H. Mohler, A. Ostrowski, T. Reichstein, P. Ruggli, O. Spiess, F. Speiser, R. Wizinger.

